Über den

Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

an der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Luise Lange
aus Braunschweig.

Göttingen 1925

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1917.

Referent: Herr Prof. Dr. P. Debye.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für Physik“, Band 33.

Über den Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten [1]).

Von **Luise Lange** in Oxford (Ohio) U. S. A.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Nach der Nernstschen Methode werden Dielektrizitätskonstanten von organischen Flüssigkeitsgemischen in Abhängigkeit von der Konzentration und von der Temperatur gemessen. Die Resultate werden auf Grund der Debyeschen Dipoltheorie und der Annahme von Assoziationen gedeutet. Die Momente einiger Dipolarten werden berechnet.

Nach der Clausius-Mossottischen Regel sollte die dielektrische Polarisierbarkeit pro Masseneinheit oder die Größe

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} \qquad (\varepsilon = \text{Dielektrizitätskonstante}, \ \varrho = \text{Dichte})$$

konstant sein, also unabhängig von Druck und Temperatur. Die zahlreichen Ausnahmen von dieser Regel hat Debye durch die Annahme starrer elektrischer Dipolmomente erklärt [2]), und die Richtigkeit dieses Gedankens kann man heute als gesichert ansehen. Da aber bei gewissen Substanzen immer noch starke Unstimmigkeiten übrigblieben, sah sich Debye genötigt, seinen Grundgedanken durch Berücksichtigung der Molekülassoziationen zu ergänzen. Denn die Abweichungen zeigen sich gerade bei solchen Substanzen, bei denen das Auftreten von Assoziationen den Chemikern bereits bekannt war.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen wurden zu dem Zweck angestellt, weiteres Material für die Debyesche Theorie zu beschaffen, insbesondere bezüglich der Assoziationen.

Sei γ die Polarisierbarkeit eines Moleküls, d. h. das elektrische Moment, welches ein Molekül unter der Einwirkung der resultierenden elektrischen Feldstärke Eins (einschließlich des Molekularfeldes) annimmt.

---

[1]) Verspätete Mitteilung von Messungen, die bereits während des Krieges im Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt wurden.

[2]) P. Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912. Eine zusammenfassende Darstellung seiner Theorie hat Debye kürzlich in Band VI des Handbuches der Radiologie gegeben.

Dann ist nach der Theorie von Clausius-Mossotti das Moment im Kubikzentimeter:

$$n\gamma = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\varrho\,\gamma}{m} \tag{1}$$

(n = Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter, m = Masse eines Moleküls, $\varrho = nm$ = Dichte)

oder die sogenannte „Polarisation" im Kubikzentimeter:

$$\frac{4\pi}{3} n\gamma = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2}$$

und im Gramm:

$$\frac{4\pi}{3} \frac{\gamma}{m} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

und schließlich die Molekularpolarisation (im Mol, entsprechend der Molekularrefraktion):

$$P = \frac{4\pi}{3} L\gamma = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} \tag{2}$$

($L = 0{,}606 \cdot 10^{24}$ = Loschmidt-Avogadrosche Zahl, $M = Lm$ = Molekulargewicht).

Nach der Theorie von Debye ist beim Vorhandensein von starren Dipolen: $\gamma = \gamma' + \gamma''$, wo γ' den Anteil bedeutet, der von den quasi-elastisch gebundenen Elektronen herrührt, und γ'' den Anteil, der auf die Dipole entfällt. Nach der Theorie soll γ' konstant sein (unabhängig von der Temperatur), während für γ'' sich der temperaturempfindliche Ausdruck ergibt

$$\gamma'' = \frac{\mu^2}{3kT} \tag{3}$$

(μ = festes Moment eines Dipols, $k = 1{,}37 \cdot 10{-}16$ = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur).

Für die Molekularpolarisation ergibt sich demnach

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} L\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \tag{4}$$

Treten nun Molekülassoziationen auf, so verringert sich die Anzahl der Teilchen mit dem Moment μ; die durch Zusammenlagerung entstehenden Doppel- und Dreifachmoleküle haben andere Momente, die je nach der Art der Assoziation größer oder kleiner sein können. Bei steigender Temperatur wird die Assoziation zurückgehen. Die Berücksichtigung dieses variablen Assoziationsgrades führt zu einer anderen Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation, als der obigen Formel (4) entspricht. An die Stelle von μ und γ'' treten dann Mittelwerte, die sich mit der Temperatur und auch der Dichte ändern. Da γ' konstant, ja bis zu einem gewissen Grade aus optischen Messungen bestimmbar

ist (vgl. unten), so lassen sich aus einer beobachteten Abhängigkeit der P-Werte von Temperatur und Dichte Schlüsse ziehen auf die Abhängigkeit des mittleren Moments μ und damit der Assoziation.

Zur Untersuchung wurden verschiedene organische Flüssigkeiten herangezogen. Auch bei diesen läßt sich — obgleich nicht so direkt wie bei Gasen — die Dichte unabhängig von der Temperatur verändern, nämlich durch Auflösen in einem dielektrisch regulären Lösungsmittel[1]), d. h. in einem solchen, das keine starren Dipole und keinen Einfluß auf die Assoziation besitzt. (Ob dieser Einfluß tatsächlich nicht vorhanden oder wenigstens von unerheblicher Bedeutung ist, wurde bei den Messungen durch Variation des Lösungsmittels besonders untersucht.)

Es sei $c_1 = c$ die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes, $c_2 = 1 - c$ die des Lösungsmittels und ϱ die Dichte des Gemisches. Sind noch m_1 und m_2 die Gewichte der Moleküle, so ist deren Anzahl im Kubikzentimeter für die beiden Stoffe:

$$n_1 = \frac{\varrho c}{m_1} \qquad \text{und} \qquad n_2 = \frac{\varrho (1-c)}{m_2}.$$

Das elektrische Moment im Kubikzentimeter (für die Gesamtfeldstärke Eins) wird

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2 = \varrho\left(\frac{c\gamma_1}{m_1} + \frac{(1-c)\gamma_2}{m_2}\right). \tag{5}$$

Für das reine (reguläre) Lösungsmittel hat man mit $c = 0$

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} = \frac{\varrho_2\gamma_2}{m_2}$$

und demnach

$$\frac{c\gamma_1}{m_1} = \frac{3}{4\pi}\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{1}{\varrho} - (1-c)\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}\cdot\frac{1}{\varrho_2}\right).$$

Für die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes erhält man somit den Ausdruck:

$$P = \frac{4\pi}{3}L\gamma_1 = \frac{M_1}{c}\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{1}{\varrho} - (1-c)\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}\cdot\frac{1}{\varrho_2}\right), \tag{6}$$

der nach Debye gemäß Formel (4) aus den beiden Anteilen besteht

$$P = P' + P'', \tag{7}$$

wo

$$P' = \frac{4\pi}{3}L\gamma' \tag{8}$$

[1]) Messungen von Dielektrizitätskonstanten derartiger Gemische sind schon früher ausgeführt worden (J. C. Philip, ZS. f. phys. Chem. **24**, 18, 1897), aber ohne daß damals der Gesichtspunkt der Dipolwirkung eine Rolle spielen konnte.

von den Verschiebungselektronen und

$$P'' = \frac{4\pi}{3} L \frac{\mu^2}{3kT} \tag{9}$$

von den Dipolen herrührt.

Es wurde nun durch Messung der Dielektrizitätskonstanten ε und ε_s nach dem Nernstschen Verfahren der Wert P nach (6) bei konstanter Temperatur als Funktion von c bestimmt, und diese Meßreihen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Teilweise wurde für ein und denselben Stoff das Lösungsmittel variiert.

Die Messungen erstrecken sich auf fünf verschiedene Alkohole, sowie Nitrobenzol, Pyridin und Äther. Als Lösungsmittel wurde im allgemeinen Benzol benutzt, zur Kontrolle außerdem Toluol und Schwefelkohlenstoff.

In den Kolumnen der nachstehenden Tabellen sind der Reihe nach aufgeführt: die Temperatur t, die in Gewichtsprozenten ausgedrückte Konzentration c des gelösten Stoffes, die Dichte ϱ der Lösung, die Dielektrizitätskonstante ε, die Anzahl der im Liter gelösten Mole $N = \frac{1000\, c\, \varrho}{M_1}$, die nach Formel (6) berechnete Molekularpolarisation P des gelösten Stoffes und schließlich der Dipolanteil P'' dieser Molekularpolarisation, der aus P erhalten wird, wenn man den aus optischen Messungen berechneten Anteil P' der quasielastisch gebundenen Elektronen abzieht.

Der Anteil P' läßt sich in bekannter Weise durch die Überlegung erschließen, daß bei den hohen Frequenzen der Lichtschwingungen die Polarisation nur noch durch die Verschiebungselektronen bewirkt wird. Extrapoliert man daher die Dispersionskurve aus dem optischen Gebiet auf die Frequenz Null, so gilt für den so gefundenen Wert des Brechungsindex n_0 nach (4) die Beziehung

$$P' = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{M_1}{\varrho_1}. \tag{10}$$

Dieses Verfahren ist allerdings insofern unsicher, als man bei der Extrapolation über ein Spektralgebiet hinweg muß, in dem möglicherweise Absorptionen stattfinden, die durch ultrarote Eigenschwingungen bedingt sind, und infolgederen der wahre Wert von n_0 größer ist als der durch Extrapolation gewonnene.

Für die Schlüsse, welche aus der Veränderlichkeit der Molekularpolarisation mit der Temperatur und Dichte gezogen werden, ist dies ohne Belang, da P' von diesen Größen unabhängig angenommen werden

Tabelle 1. Nitrobenzol in Benzol. $P' = 33\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,12	0,881	2,700	0,22	324	291
	6,45	0,890	3,200	0,47	303	270
	11,65	0,905	4,041	0,86	271	238
	29,72	0,951	7,442	2,30	199	166
	100	1,210	36,72	9,83	94	61
45°	0	0,854	2,228	0	—	—
	3,70	0,862	2,671	0,26	291	258
	6,85	0,870	3,121	0,48	286	253
	11,92	0,884	3,890	0,86	264	231
	30,01	0,935	7,000	2,28	196	163
	100	1,188	32,68	9,65	94,4	61,4
65°	0	0,833	2,185	0	—	—
	4,25	0,846	2,670	0,29	282	249
	7,13	0,855	3,060	0,49	275	242
	12,10	0,870	3,771	0,85	249	216
	31,45	0,917	6,540	2,34	186	153
	100	1,170	29,04	9,52	95	62

Tabelle 2. Nitrobenzol in Toluol. $P' = 33\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,863	2,380	0	—	—
	3,41	0,872	2,880	0,24	321	288
	5,37	0,877	3,160	0,39	300	267
	10,73	0,890	3,940	0,78	264	231
	19,88	0,915	5,592	1,48	228	195
	28,35	0,941	7,261	2,17	198	165
	50,02	1,010	12,23	4,10	148	115
	100	1,210	36,72	9,83	94	61
100°	0	0,785	2,204	0	—	—
	4,21	0,797	2,609	0,27	259	226
	5,80	0,801	2,780	0,38	257	224
	11,58	0,817	3,412	0,77	238	205
	21,42	0,838	4,745	1,46	216	183
	30,20	0,870	5,985	2,14	188	155
	52,86	0,942	9,830	4,06	144	111
	100	1,122	22,20	9,12	96	63

Tabelle 3. Nitrobenzol in Schwefelkohlenstoff. $P' = 33\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	1,246	2,618	0	—	—
	5,34	1,245	3,720	0,54	268	235
	10,81	1,244	5,045	1,10	240	207
	30,92	1,239	9,351	3,12	159	126
	100	1,210	36,72	9,83	94	61

Tabelle 4. Pyridin in Benzol. $P' = 23\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,41	0,878	2,480	0,38	114,0	91,0
	5,12	0,881	2,599	0,57	112,9	89,9
	10,57	0,885	2,984	1,18	109,9	86,9
	19,70	0,893	3,715	2,22	104,8	81,8
	31,59	0,900	4,748	3,60	96,4	73,4
	100	0,982	12,41	12,42	63,8	40,8

Tabelle 5. Äther in Benzol. $P' = 23\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
20°	0	0,878	2,270	0	—	—
	5,83	0,868	2,375	0,68	54,8	31,8
	12,00	0,858	2,483	1,39	54,2	31,2
	23,81	0,838	2,708	2,69	54,4	31,4
	50,52	0,793	3,281	5,40	55,3	32,3
	100	0,717	4,400	9,68	54,9	31,9

Tabelle 6. Propylalkohol in Benzol. $P' = 18\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,15	0,871	2,412	0,46	75,3	57,3
	5,17	0,870	2,540	0,75	80,0	62,0
	9,46	0,866	2,850	1,36	85,0	67,0
	15,51	0,857	3,381	2,21	89,1	71,1
	22,09	0,855	4,295	3,14	94,8	76,8
	33,90	0,846	5,860	4,78	89,8	71,8
	100	0,802	22,15	13,35	65,4	47,4
41°	0	0,856	2,230	0	—	—
	3,19	0,852	2,362	0,45	70,5	52,5
	5,20	0,850	2,469	0,74	74,5	56,5
	9,50	0,846	2,740	1,34	80,0	62,0
	15,41	0,840	3,178	2,18	82,1	64,1
	34,00	0,825	5,251	4,67	86,0	68,0
	100	0,790	18,12	13,15	64,7	46,7
70°	0	0,828	2,185	0	—	—
	3,30	0,826	2,300	0,45	64,1	46,1
	5,21	0,825	2,382	0,72	66,9	48,9
	9,52	0,822	2,593	1,30	71,0	53,0
	15,52	0,818	2,931	2,11	73,5	55,5
	22,15	0,814	3,482	3,00	78,8	60,8
	34,20	0,807	4,631	4,60	79,7	61,7
	100	0,771	12,39	12,84	61,6	43,6

Tabelle 7. Propylalkohol in Toluol. $P' = 18\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,863	2,373	0	—	—
	3,54	0,861	2,531	0,51	70,0	52,0
	6,51	0,859	2,703	0,93	75,2	57,2
	9,76	0,857	2,921	1,39	78,4	60,4
	17,81	0,852	3,722	2,53	87,6	69,6
	25,20	0,847	4,704	3,55	90,6	72,6
	33,75	0,842	5,431	4,73	83,2	65,2
	100	0,802	22,15	13,35	65,4	47,4

Tabelle 8. n-Butylalkohol in Benzol. $P' = 21\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
20°	0	0,878	2,270	0	—	—
	4,48	0,877	2,452	0,53	80,0	59,0
	9,97	0,873	2,703	1,17	81,6	60,6
	15,61	0,868	3,071	1,83	87,6	66,6
	25,18	0,861	3,979	2,93	95,7	74,7
	33,38	0,854	5,022	3,85	98,8	77,8
	45,72	0,846	6,701	5,22	95,6	74,6
	100	0,821	19,2	11,1	77,4	56,4

Tabelle 9. Isobutylalkohol in Benzol. $P' = 21\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
20°	0	0,878	2,270	0	—	—
	5,21	0,875	2,494	0,62	83,9	62,9
	10,64	0,869	2,742	1,25	85,0	64,0
	20,01	0,861	3,410	2,34	91,4	70,4
	35,42	0,854	5,083	4,10	96,1	75,1
	100	0,806	20,2	10,97	79,7	58,7

Tabelle 10. Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol) in Benzol. $P' = 13\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,10	0,871	2,350	0,31	80,0	67,0
	5,15	0,869	2,400	0,51	77,0	64,0
	10,21	0,865	2,531	1,00	74,7	61,7
	35,18	0,844	3,180	3,37	69,9	56,9
	50,22	0,836	3,579	4,77	67,6	54,6
	100	0,809	5,849	9,19	67,2	54,2

Tabelle 11. Isoamylalkohol in Benzol. $P' = 13\,cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
18°	0	0,880	2,273	0	—	—
	3,32	0,876	2,392	0,33	91,5	78,5
	6,78	0,873	2,605	0,67	108,6	95,6
	11,11	0,869	2,828	1,10	107,4	94,4
	20,21	0,862	3,265	1,98	99,8	86,8
	32,52	0,853	4,110	3,15	99,8	86,8
	49,92	0,841	7,705	4,77	115,1	102,1
	73,10	0,824	14,21	6,84	108,2	95,2
	100	0,807	14,79	9,16	89,7	76,7
64°	0	0,843	2,190	0	—	—
	4,02	0,840	2,296	0,38	78,5	65,5
	7,62	0,838	2,427	0,72	85,0	72,0
	12,21	0,834	2,661	1,16	94,7	81,7
	20,89	0,829	3,168	1,97	100,9	87,9
	33,41	0,822	3,535	3,12	87,7	74,7
	50,53	0,812	5,542	4,66	100,2	87,2
	74,82	0,799	10,42	6,79	101,7	88,7
	100	0,787	11,95	8,94	87,8	74,8

darf, also P und P'' sich nur um eine Konstante unterscheiden. Die abgezogenen Werte P' sind den Überschriften der Tabellen beigefügt. In den Fig. 1 und 3 bis 5 sind die P''-Werte als Funktion der Molzahl N im Liter dargestellt.

Diskussion der Resultate.

a) Die Abhängigkeit von der Konzentration. Die Kurven a bis h in Fig. 1 besagen zunächst, daß nach den oben dargelegten Vorstellungen bei allen untersuchten Stoffen außer beim Äther Assoziationen vorliegen. Dies Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß von allen jenen Stoffen, wenn man die Abhängigkeit der Molekularpolarisation der reinen Flüssigkeit von der Temperatur berechnet, auch nur der Äther die Debyesche Formel (4) erfüllt. Es deckt sich außerdem hinsichtlich des Äthers und der Alkohole mit dem aus dem Eötvösschen Gesetz gewonnenen, dagegen widerspricht es diesem Gesetz hinsichtlich des Nitrobenzols und des Pyridins, die jenem zufolge zu den nicht assoziierenden Substanzen gerechnet werden.

Es fragt sich nun weiter, wie der recht eigenartige Verlauf der einzelnen P''-Werte in Abhängigkeit von der Molzahl erklärt werden kann. Macht man die vereinfachende Annahme, daß bei den einzelnen Dipolen der Polabstand klein sei gegenüber den Moleküldimensionen, so hängen die gegenseitigen Kräfte der Moleküle nur noch von dem Moment μ

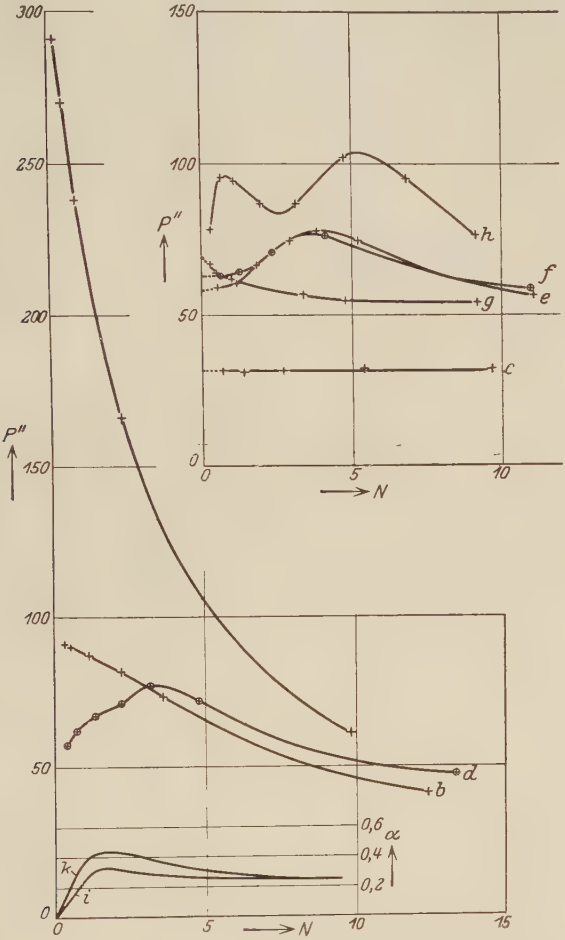

Fig. 1. *a* bis *h* Dipolanteil P'' der Molekularpolarisation in Abhängigkeit von der Molzahl N im Liter. Lösungsmittel Benzol.

a Nitrobenzol 24°; *e* *n*-Butylalkohol 20°;
b Pyridin 24°; *f* Isobutylalkohol 20°;
c Äther 20°; *g* Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol) 24°;
d Propylalkohol 24°; *h* Isoamylalkohol 18°;

i, *k* Temperaturkoeffizient α von $\frac{P'' T}{273}$ für Nitrobenzol;

i in Benzol zwischen 24 und 65°;
k in Toluol zwischen 24 und 100°.

der Dipole ab. Für die Gestalt des Moleküls und die Orientierung des Dipols in ihm kann man zwei extreme Möglichkeiten annehmen:

Typus 1: Das Molekül ist gestreckt in Richtung der Polachse.

Typus 2: Das Molekül ist senkrecht dazu gestreckt.

Man sieht sofort ein, daß die verschiedenen Kurventypen sich mit Hilfe dieser beiden Annahmen erklären lassen. Sind nämlich zwei Moleküle vom ersten Typus, so werden sie wahrscheinlich die in Fig. 2 a gezeichnete Stellung zueinander einnehmen; sind sie dagegen vom zweiten Typus, so ist die Stellung *b* die wahrscheinlichere. Diese beiden Assoziationstypen bedingen aber ein ganz verschiedenes Verhalten der Funktion $P''(N)$. Das Gesamtmoment eines Doppelmoleküls in Stellung *a* ist gleich 0, in Stellung *b* dagegen gleich dem doppelten Moment des Einzelmoleküls. Bei Assoziationen vom Typus *a* muß daher das mittlere Moment und damit die Polarisation um so kleiner werden, je mehr Moleküle sich assoziieren. Bei Typus *b* ist zu berücksichtigen, daß die Polarisation von μ^2 abhängt, also wachsen muß, wenn zwei Moleküle sich zu einem Doppelmolekül vom doppelten Moment zusammenlegen.

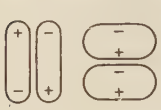

Fig. 2.

Die Anfänge der Kurven lassen daher folgende Deutung zu: Bei Nitrobenzol und Pyridin und wie es scheint auch bei Amylalkohol liegen Assoziationskomplexe vom Typus *a* vor, bei den übrigen untersuchten Alkoholen solche vom Typus *b*. Um nun aber bei diesen Alkoholen den nachherigen Abfall der Kurve zu erklären, muß man noch einen Schritt weitergehen: Es sind bisher nur die Zusammenlagerungen je zweier Moleküle in Betracht gezogen. Je konzentrierter aber die Lösung ist, um so größer wird die Wahrscheinlichkeit, daß sie sich zu mehreren, etwa zu dreien assoziieren, d. h. nur solche vom Typus *b*, denn ein Doppelmolekül vom Typus *a* übt nach außen keine merkliche elektrische Wirkung mehr aus, gibt also keine Veranlassung zu weiteren Molekülanlagerungen. Für drei Moleküle ist die wahrscheinlichste Lage nicht mehr die, daß sie sich kettenartig aneinander hängen, sondern die drei Dipole werden sich in Form eines gleichseitigen Dreieks anordnen. Das Gesamtmoment eines derartigen Komplexes ist Null. Je mehr dreifache Moleküle sich daher bilden, um so mehr muß das mittlere Moment und damit die Polarisation abnehmen.

Die Kurve beim Isoamylalkohol mit den zwei Maxima erklärt sich dadurch, daß dieser Alkohol nachweislich ein Gemisch aus wenigstens zwei Isomeren war, so daß die Kurve als Superposition zweier Kurven

zu deuten wäre, deren jede normal verläuft, ihr Maximum jedoch an verschiedener Stelle hat.

b) Die Temperaturabhängigkeit. Die Betrachtung der Kurven Fig. 3, *II* und *III*, sowie Fig. 4 *a* bis *c* und Fig. 5 *a*, *b* ergibt, daß sich diese bei Änderung der Temperatur hauptsächlich in Richtung der Ordinate verschieben in dem Sinne, daß bei steigender Temperatur die Polarisation

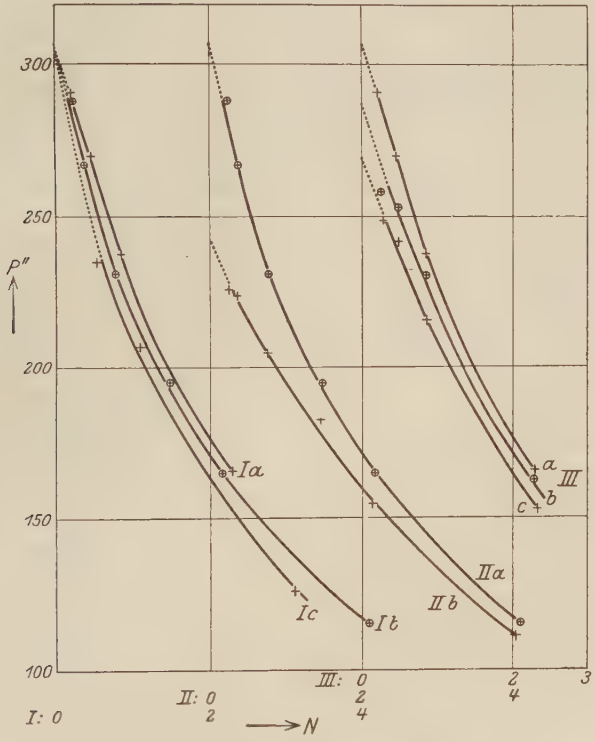

Fig. 3. Nitrobenzol. Dipolanteil der Molekularpolarisation.

Ia in Benzol 24°;	*IIa* in Toluol 24°;	*IIIa* in Benzol 24°;
Ib „ Toluol 24°;	*IIb* „ „ 100°;	*IIIb* „ „ 45°;
Ic „ CS_2 24°;		*IIIc* „ „ 65°.

kleiner wird, wie es die Debyesche Formel (4) ganz unabhängig von dem Auftreten der Assoziationen fordert. Jedoch die Größe dieser Verschiebung entspricht der Formel keineswegs. Ja selbst in bezug auf die Richtung treten beim Isoamylalkohol für einzelne Konzentrationen Abweichungen auf, die auf eine gleichzeitige Abszissenverschiebung der Kurven hindeuten. Auch diese läßt sich verstehen, da bei steigender

Temperatur die Assoziation zurückgeht, während Konzentrationserhöhung sie vermehrt, was einer Abszissenverschiebung bei höherer Temperatur nach rechts entspricht.

Ein klareres Bild von den vorliegenden Verhältnissen bekommt man auf folgende Weise. Nach Formel (9) ist der Dipolanteil der Polarisation der absoluten Temperatur T umgekehrt proportional. Dementsprechend sind die beobachteten P''-Werte durch Multiplikation mit $\frac{T}{273}$ auf dieselbe Temperatur (0° C) reduziert, wodurch man konstante Werte erhalten müßte, wenn die Assoziation sich nicht mit der Temperatur änderte. Man wird also aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit dieser Werte auf die Änderung der Assoziation mit der Temperatur schließen können. Es sind deshalb, wo Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 vorliegen, die Temperaturkoeffizienten

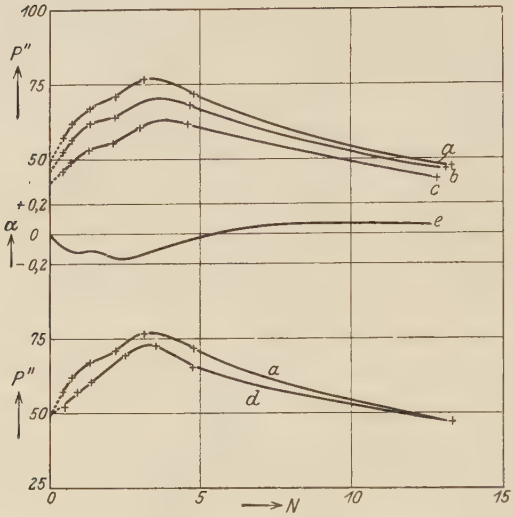

Fig. 4. Propylalkohol.

a bis *d* Dipolanteil der Molekularpolarisation;
a in Benzol 24°; *c* in Benzol 70°;
b „ „ 41°; *d* „ Toluol 24°;
e Temperaturkoeffizient α von $\frac{P''T}{273}$ zwischen 24 u. 70°.

$$\alpha = \frac{\left(\frac{P''T}{273}\right)_2 - \left(\frac{P''T}{273}\right)_1}{T_2 - T_1}$$

gebildet und als Funktion der Molzahl N im Liter in den Figuren aufgetragen, in Fig. 1, *i*, *k* für Nitrobenzol in Benzol zwischen 24 und 65° und in Toluol zwischen 24 und 100°, dann in Fig. 4 e für Propylalkohol in Benzol zwischen 24 und 70° und in Fig. 5 c für Isoamylalkohol in Benzol zwischen 18 und 64°. Jetzt ergibt sich ganz klar: Bei den Konzentrationen, die aufsteigenden Ästen der P''-Kurven entsprechen, ist der Temperaturkoeffizient negativ, d. h. das mittlere Moment nimmt mit wachsender Temperatur ab. Umgekehrt entspricht den absteigenden Ästen

ein positiver Temperaturkoeffizient, d. h. eine Zunahme des mittleren Dipolmomentes mit der Temperatur.

Dieses Ergebnis fügt sich zwanglos der zugrunde gelegten Auffassung. Ob die P''-Kurven steigen oder fallen, hängt davon ab, welcher Typus der Assoziationen gebildet wird. Aber allemal muß eine Temperatursteigerung infolge der heftigeren Molekularstöße den Assoziationsgrad vermindern, also den entgegengesetzten Einfluß ausüben, wie eine Zunahme der Konzentration, die ihn erhöht.

c) Die Berechnung der molekularen Momente. Zur Berechnung der Momente der nicht assoziierten Moleküle gehen wir davon aus, daß bei zunehmender Verdünnung die Assoziationen seltener werden. Allerdings zeigt der Charakter der Kurven, daß die Assoziationen bereits bei den höchsten Verdünnungen beginnen. Bei keiner Kurve außer beim Äther, wo überhaupt keine Assoziationen vorliegen, ist die Anfangstangente horizontal. Immerhin kann man annehmen, daß bei sehr hoher Verdünnung der Assoziationsgrad verschwindend klein wird, so daß man durch Extrapolation der P''-Kurven zu denjenigen Werten P_0'' gelangt, die den unassoziierten Molekülen entsprechen. Diese Extrapolation ist in den Figuren gestrichelt ausgeführt, und zwar so, daß die Werte $P_0'' T$ für die verschiedenen Temperaturen übereinstimmen, wie es Formel (9) verlangt. Man sieht, daß dies geschehen kann, ohne den Beobachtungen irgendwie Zwang anzutun, besonders wenn man bedenkt, daß die Messungen bei kleinen Konzentrationen naturgemäß am unsichersten sind, da die Polarisation durch eine Differenzbestimmung gefunden wird. Auch die Beobachtungen mit verschiedenen Lösungsmitteln (Fig. 3, I und Fig. 4 a, d) lassen sich mit der Annahme eines gemeinsamen P_0''-Wertes in Einklang bringen, wenn auch das Lösungs-

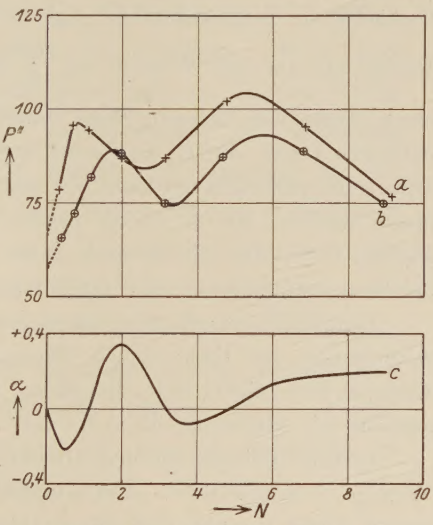

Fig. 5. Isoamylalkohol in Benzol.
a und b Dipolanteil der Molekularpolarisation; a bei 18°; b bei 64°;
c Temperaturkoeffizient α von $\frac{P'' T}{273}$ zwischen 18 und 64°.

mittel auf die Assoziationsbildung bei höheren Konzentrationen nicht ganz ohne Einfluß ist.

Aus den extrapolierten P_0''-Werten sind nach (9) die in Tabelle 12 zusammengestellten Werte für das Dipolmoment der nicht assoziierten Moleküle berechnet.

Tabelle 12.

Nitrobenzol . .	$\mu = 3{,}84 \cdot 10^{-18}$	Isobutylalkohol	$\mu = 1{,}72 \cdot 10^{-18}$
Pyridin	$2{,}11 \cdot 10^{-18}$	Amylalkohol (Dimethyl-äthylcarbinol) . . .	$1{,}83 \cdot 10^{-18}$
Äther	$1{,}22 \cdot 10^{-18}$	Isoamylalkohol	$1{,}76 \cdot 10^{-18}$
Propylalkohol .	$1{,}53 \cdot 10^{-18}$		
Butylalkohol .	$1{,}65 \cdot 10^{-18}$		

Bei Äther, wo keine Assoziationen vorliegen, läßt sich aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation P nach Formel (4) auf den Wert $P' = \frac{4\pi}{3} L\gamma'$ schließen. Dabei erhält man einen wesentlich höheren Wert, nämlich $P' = 38\,\mathrm{cm}^3$ [1]), als aus den optischen Daten, die $P' = 23\,\mathrm{cm}^3$ ergeben, was man auf Absorption im Ultraroten zurückführen kann, die den optischen Wert zu klein ausfallen lassen würde. Mit $P' = 38$ ergibt sich aus den Beobachtungen von Tabelle 5 für das Dipolmoment $\mu = 0{,}88 \cdot 10^{-18}$, während Debye aus der Temperaturabhängigkeit $0{,}84 \cdot 10^{-18}$ erhält.

Isnardi[2]), der Beobachtungen anstellt zur Prüfung der Gansschen Abänderung der Debyeschen Theorie, die bei tieferen Temperaturen wirksam wird, findet unter Benutzung des optischen Wertes P' als Dipolmoment des Äthermoleküls $\mu = 1{,}42 \cdot 10^{-18}$.

Lertes[3]) findet aus dem Bornschen Rotationseffekt für Äther den Wert $\mu = 1{,}27 \cdot 10^{-18}$. Für Amylalkohol und insbesondere für Nitrobenzol findet Lertes wesentlich kleinere Werte, als sich hier ergaben, was dem entspricht, daß seine Beobachtungen sich auf reine Substanzen beziehen, bei denen das Moment nach den Ergebnissen dieser Arbeit durch die Assoziationen herabgemindert wird.

---

[1]) Nach Debye, Handbuch der Radiologie **6**, 625.
[2]) ZS. f. Phys. **9**, 165, 1922.
[3]) Ebenda **6**, 65, 1921.

Lebenslauf.

Ich wurde am 14. April 1891 zu Braunschweig als Tochter des Augenarztes Prof. Dr. Otto Lange und seiner Ehefrau Pauline, geb. Bergholz, geboren. Nach dem Besuche der Prima des Realgymnasiums zu Braunschweig bestand ich Ostern 1911 die Reifeprüfung. Ich studierte dann Mathematik und Physik, zuerst drei Semester an der Technischen Hochschule zu Braunschweig bei den Professoren Diesselhorst und Fricke und darauf in Göttingen mit einer Unterbrechung von einem Semester, währenddessen ich am Gymnasium zu Harzburg vertretungsweise unterrichtete.

In Göttingen besuchte ich hauptsächlich die Vorlesungen und Übungen bei den Professoren Debye, Hilbert und Voigt. Im März 1917 bestand ich das Staatsexamen in Physik, Mathematik und Chemie nebst Mineralogie.

Luise Lange.